Method of brazing aluminum

Patent number:

DE2614872

Publication date:

1976-10-14

Inventor:

COOKE WILLIAM ERNEST

Applicant:

ALCAN RES & DEV

Classification:

- international:

(IPC1-7): B23K1/00

- european:

B23K35/02D5P; B23K35/36B3F

Application number:

DE19762614872 19760406

Priority number(s):

US19750566299 19750409

Also published as:



US3971501 (A1) SU946393 (A1) NL7603788 (A) JP51123749 (A)

GB1542323 (A)

more >>

•

Report a data error here

Abstract not available for DE2614872

Abstract of corresponding document: US3971501

A mixture of powdered aluminum brazing alloy and a powdered flux consisting essentially of potassium fluoaluminate complexes is applied, in an aqueous vehicle, to aluminum surfaces which are to be joined, and the surfaces are then heated to brazing temperature while being maintained in juxtaposed relation to produce a brazed joint.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



23 K 1/00 03- B-060-A 640 14 840

Offenlegungsschrift 26 14 872

@

①

Aktenzeichen:

P 26 14 872.1-24

2

Anmeldetag:

6. 4.76

Offenlegungstag:

14. 10. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

9. 4.75 USA 566299

(34)

Bezeichnung:

Verfahren zum Verbinden von Aluminiumkomponenten mit einer

Aluminiumlötlegierung

@

Anmelder:

Alcan Research and Development Ltd., Montreal, Quebec (Kanada)

(4)

Vertreter:

Hoffmann, E., Dr.-Ing.; Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dr.rer.nat.;

Lehn, W., Dipl.-Ing.; Füchsle, K., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

7

Erfinder:

Cooke, William Ernest, Kingston, Ontario (Kanada)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

27 918.

Alcan Research and Development Limited, Montreal / Kanada

Verfahren zum Verbinden von Aluminiumkomponenten mit einer Aluminiumlötlegierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verbinden von Aluminium (einschließlich von Aluminiumlegierungen) durch Löten.

Es ist bereits bekannt, Aluminiumkomponenten durch Schmelzen einer Aluminiumlötlegierung zwischen oder benachbart zu den zueinander passenden Oberflächen (d.h. den Oberflächen, die miteinander verbunden werden sollen) in Anwesenheit eines Flußmittels, das den Aluminiumoxidfilm auf den Metalloberflächen löst oder spaltet, zu verbinden. Es ist im allgemeinen bevorzugt, daß der Schmelzpunkt der Lötlegierung mindestens um ungefähr 30 bis 40°C niedriger

ist als der des Metalls der Komponenten. Beispielsweise ist eine geeignete Lötlegierung eine eutektische Al-Si-Zusammensetzung, die bei ungefähr 577°C und somit bei einer Temperatur schmilzt, die um mindestens 30°C unter dem Schmelzpunkt des Aluminiums und der Aluminiumlegierungen, die am häufigsten verwendet werden, liegt.

Obgleich es üblich ist, daß mindestens eine Komponente aus einem Lötblech besteht (eine Aluminiumlegierung, plattiert mit einer Aluminiumlötlegierung), ist es ebenfalls bekannt, die Lötlegierung als Pulver in einer geeigneten Flüssigkeit oder einem pastenartigen Bindemittel als Träger anzuwenden.

Es ist weiterhin ein Aluminiumlöten ohne Flußmittel bekannt, das jedoch bei subatmosphärischem Druck durchgeführt werden muß und daher teuer und unzweckmäßig ist. Es sind andere flußmittelfreie Verfahren bekannt, bei denen eine inerte Atmosphäre bei Atmosphärendruck verwendet werden muß. Diese sind jedoch selbst gegenüber Spurenmengen an Sauerstoff- und Wasserdampfverunreinigungen in der Atmosphäre hoch empfindlich und ver-7-sind diese Verfahren ebenfalls teuer und schwierig durchzuführen. Es ist daher übliche Praxis, ein Schmelzmittel bei dem Löten von Aluminium zur Entfernung des üblicherweise auf den Aluminiumoberflächen vorhandenen Oxidfilms zu verwenden. Das als Schmelzmittel verwendete Material muß das Aluminiumoxid bei den Löttemperaturen lösen oder zerbrechen bzw. spalten, jedoch bei diesen Temperaturen im wesentlichen gegenüber Aluminium inert bleiben.

Im allgemeinen verwendet man Gemische aus Metallchloriden als Schmelzmittel zum Löten von Aluminium. Diese Schmelzmittel sind im wesentlichen wasserlöslich und üblicherweise hygroskopisch und in Anwecenheit von Wasser gegenüber Aluminium (einschließlich der Aluminiumlötlegierungen) korrosiv. Nach Beendigung des Lötvorgangs müssen daher Reste an solchen Schmelzmitteln durch Waschen entfernt werden.

Man hat weiterhin vorgeschlagen, ein Gemisch aus gepulverter Lötlegierung mit einem Chloridschmelzmittel in einem geeigneten flüssigen Bindemittel zu verwenden. Das erforderliche Bindemittel wurde auf organische Flüssigkeiten beschränkt, in denen das Chlorid enthaltende Schmelzmittel die Lötlegierungsteilchen nicht angreift. Schmelzmittel sind hygroskopisch und es ist erforderlich, mit dem Löten sofort zu beginnen, wenn das Bindemittel getrocknet ist, und daher ist dieses Verfahren nicht zufriedenstellend.

In der deutschen Patentschrift (Patentanmeldung P 2338261.8) werden von der gleichen Anmelderin Aluminium-lötschmelzmittel beschrieben, die im wesentlichen einen oder mehrere Kaliumfluoaluminatkomplexe (entweder KAlF4 alleine oder im Gemisch mit K3AlF6) enthalten und die im wesentlichen von nicht-umgesetztem Kaliumfluorid frei sind. Diese Schmelzmittel sind nicht hygroskopisch und hinterlassen keinen im wesentlichen wasserlöslichen Rückstand. Solche Schmelzmittel sind bei Temperaturen über ungefähr 560°C zum Abstreifen von Oxiden oder Lösen von Oxiden auf Aluminiumoberflächen reaktiv, sie sind jedoch im wesentlichen gegenüber dem metallischen Aluminium inert, so daß es nicht erforderlich ist, das gelötete Gefüge bzw.

-4-

Verbundmaterial zur Entfernung von Schmelzmittelrückständen zu waschen, so daß eine Korrosion vermieden wird.

Die Erfindung betrifft allgemein ein Aluminiumlötverfahren, bei dem ein Gemisch aus pulverförmiger Aluminiumlötlegierung und pulverförmigem Kaliumfluoaluminatschmelzmittel der oben erwähnten Art auf die zueinander passenden Oberflächen oder benachbart zu den aufeinander passenden Oberflächen aus Aluminiumkomponenten in einem wäßrigen Bindemittel bzw. Träger angewendet wird, wobei die Komponenten anschließend auf geeignete Weise in zusammengesetzter Beziehung erwärmt werden, so daß das Lötlegierungspulver schmilzt und eine gelötete Verbindung ergibt. Nach dem Erwärmen werden die Komponenten zur Verfestigung der Verbindung abgekühlt.

Es wurde nun gefunden, daß das Schmelzmittel, das im wesentlichen Kaliumfluoaluminat, gegebenenfalls mit etwas nicht-umgesetztem AlF3, enthält oder daraus besteht und im wesentlichen kein nicht-umgesetztes Kaliumfluorid enthält, als wäßrige Aufschlämmung mit gepulverten Aluminiumlötlegierungen während langer Zeiten gehalten bzw. aufbewahrt werden kann, ohne daß die Lötlegierungsteilchen schädlich angegriffen bzw. beschädigt werden. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Aluminiumlötlegierungsteilchen und die Schmelzmittelteilchen auf Aluminium aus einer solchen Aufschlämmung abgeschieden werden können und unter Bildung eines Films, der gegenüber Aluminium eine ausreichende Haftung zeigt, getrocknet werden können. Im Gegensatz dazu bildet eine Aufschlämmung nur aus Aluminiumlötlegierungsteilchen keinen Film mit einer

ausreichenden Haftung. In einigen Fällen reichen so wenig wie 2% Schmelzmittel, bezogen auf die gesamten Feststoffe in der Aufschlämmung, aus. Im allgemeinen ist es bevorzugt, daß das Schmelzmittel in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Lötlegierungsteilchen, vorhanden ist. Das Gewicht des Wassers, in dem das Gemisch aus Schmelzmittel und Metallpulver dispergiert ist, kann variiert werden in Abhängigkeit von der gewünschten Konsistenz der Dispersion, typischerweise liegt es jedoch unter dem Gewicht des in ihm dispergierten Pulvers.

Die Aufschlämmung kann durch Aufsprühen oder Aufbürsten aufgetragen werden, es ist jedoch bevorzugt, für eine technische Hochvolumenproduktionan gelöteten Verbundmaterialien die Komponenten vor oder nach dem Zusammenbauen in die Aufschlämmung einzutauchen. Dies führt zu einer Abscheidung von der Aufschlämmung an allen verfügbaren Oberflächen der Komponenten. Oberflächenwirkungen führen zu der bevorzugten Abscheidung zwischen den zusammenpassenden Oberflächen, wenn zusammengebaute Komponenten eingetaucht werden. Die Teilchengröße des Schmelzmittels und des Metallpulvers sollte jeweils kleiner als 75 Mikron (200 mesh) sein, um den Eintritt zwischen die zusammenpassenden Oberflächen der zusammengetragenen Komponenten zu gewährleisten.

Durch Variation der Wassermenge in der Aufschlämmung und durch Kontrolle anderer Faktoren, insbesondere der Entnahmegeschwindigkeit der Komponenten oder des aufbaus aus den Komponenten aus der Aufschlämmung, ist es möglich, einen Überzug aus Aufschlämmung abzuscheiden, der einen Feststoffgehalt von mehreren hundert g/m² besitzt,

aber ein besonders bevorzugter Bereich beträgt 40 bis 150 g/m². Diese Überzüge besitzen nach der erforderlichen Trocknungsstufe gegenüber der Aluminiumkomponente eine ausreichende Haftung, so daß die Aluminiumkomponente gehandhabt werden kann. Es ist natürlich erforderlich, die Oberfläche vorzubehandeln, so daß sichergestellt ist, daß die Oberfläche ausreichend entfettet ist und die Aufschlämmung die Oberfläche benetzen kann.

Die so abgeschiedenen Überzüge aus Schmelzmittel und Lötlegierungspulver können ausreichend Schmelzmittel enthalten, so daß das Löten bei normaler oxidierender Atmosphäre in einem Lötofen erfolgen kann. Die für einen solchen Vorgang erforderliche Menge an Schmelzmittel ist jedoch so hoch, daß große Mengen an unansehnlichem Schmelzmittelrückstand entstehen und die Kosten des Lötvorganges stark erhöht werden. Es ist daher ein weiteres Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß das Löten in einem Ofen mit einer Atmosphäre aus trockenem Inertgas durchgeführt wird. Die Atmosphäre ist üblicherweise trockener sauerstofffreier Stickstoff, d.h. Stickstoff, der auf einen Feuchtigkeitsgehalt unter 250 ppm Wasserdampf getrocknet wurde und der einen freien Sauerstoffgehalt von unter 3000 ppm besitzt. Andere Gase, die gegenüber Aluminium inert sind, wie Spaltammoniak, können verwendet werden, vorausgesetzt, daß ihre Gehalte an freiem Sauerstoff und Feuchtigkeit bei den gleichen niedrigen Werten gehalten werden. Die Ofenatmosphäre wird bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt der gepulverten Aluminiumlötlegierung und des Schmelzmittels, aber unter dem der Aluminium- oder Aluminiumlegierungskomponenten, die durch das Löten verbunden werden

sollen, gehalten. Dieser Lötvorgang ist für fast alle Aluminiumlegierungen, die eine Solidustemperatur über der Liquidustemperatur der Lötlegierung besitzen, geeignet. Das Schmelzmittel ergibt jedoch weniger gute Ergebnisse. wenn die miteinander zu verbindenden Komponenten (oder eine von ihnen) einen Mg-Gehalt über ungefähr 1% besitzen.

Wie bereits angegeben, kann das Schmelzmittel/Lötlegierungs-Verhältnis der Aufschlämmung innerhalb großer Bereiche variiert werden. Es ist im allgemeinen jedoch bevorzugt, das Verfahren mit einem Schmelzmittelgehalt von 5 bis 15 g/m² in dem getrockneten Film durchzuführen. Das Verhältnis von gepulvertem Lötlegierungsfüllstoffmetall und Wasser zu Schmelzmittel wird bevorzugt so eingestellt, daß das gewünschte Beschichtungsgewicht an Lötlegierung zusammen mit dem Schmelzmittelgehalt in dem angegebenen Bereich abgeschieden wird. Es gibt für die Menge an Schmelzmittel hinsichtlich der Herstellung einer wirksamen Verbindung keine obere Grenze. Das Aussehen des Erzeugnisses wird jedoch durch schwere geschmolzene Schmelzmittelrückstände beeinträchtigt und daher ist es bevorzugt, das Schmelzmittel auf nicht mehr als 50 g/m² zu beschränken.

In der Aufschlämmung aus pulverförmiger Lötlegierung und Schmelzmittel können Suspensionsmittel und Korrosionsinhibitoren enthalten sein, dies ist jedoch bei solchen Verfahren nicht erforderlich, wo die Verweilzeit der Aufschlämmung im Bad nur von begrenzter Dauer ist. Geringe Mengen an oberflächenaktiven Mitteln können zur Erleichterung der Eindringung der Aufschlämmung zwischen die zueinander passenden Oberflächen eines Verbundmaterials bzw. Gefüges vorhanden sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere bei der Herstellung von Wärmeaustauschereinheiten, wie Ölkühlern für Kraftfahrzeuge, verwendet.

Wie bereits angegeben, besteht das Schmelzmittel hauptsächlich aus einem Gemisch aus Kaliumfluoaluminaten, die im wesentlichen von nicht-umgesetztem Kaliumfluorid frei sind. Der Ausdruck "Kaliumfluoaluminat" bedeutet in der vorliegenden Anmeldung Substanzen des Typs, wie sie durch Schmelzen von AlF3 und KF gebildet werden, wobei diese Komplexe die Formeln K3AlF6 und KAlF4 besitzen. Eine Untersuchung des Röntgenspektrums der verfestigten Rückstände des geschmolzenen eutektischen Gemisches aus KF und AlF3, das bei ungefähr 45,8% KF und 54,2% AlF3 auftritt, zeigt, daß im wesentlichen die gesamten Fluoridgehalte in Form von K3AlF6 und KAlF4 vorliegen, die in Wasser nur sehr spärlich löslich sind und die nicht hygroskopisch sind. Das geschmolzene Eutektikum enthält diese beiden Phasen und ist im wesentlichen frei von KF und AlF3.

Der Liquiduspunkt eines Gemisches aus Kaliumfluoaluminaten variiert in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches, ausgedrückt als relative Verhältnisse von AlF₃ und KF, und erreicht ein Minimum (ungefähr 560°C) bei der zuvor erwähnten eutektischen Zusammensetzung und daher ist es bevorzugt, ein Schmelzmittel zu verwenden, welches eng mit der eutektischen Zusammensetzung übereinstimmt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können jedoch auch andere Schmelzmittelzusammensetzungen innerhalb der breiten Zusammensetzungsgrenzen, die in der deutschen Patentschrift

(Patentanmeldung P 2338261.8) beschrieben sind, verwendet werden. Obgleich der Schmelzpunkt des Schmelz-

mittels, wie es aus dem publizierten Diagramm "Journal American Ceramic Society", 49, Seiten 631 bis 634, Dezember 1966 hervorgeht, sehr schnell steigt, wenn die KF-Menge über die für das Eutektikum erforderliche Menge steigt, gibt es nur eine geringe Steigerung des Schmelzpunkts auf ungefähr 574°C, wenn das AlF3 über das Eutektikum bis zu insgesamt 60% (50 Mol-% AlF3) steigt. Für Aluminiumlötverfahren ist es im allgemeinen bevorzugt, daß das AlF3/KF-Verhältnis des Kaliumfluoaluminats so ist, daß das Schmelzmittel bei nicht mehr als ungefähr 600°C reaktiv wird. Bevorzugt stals Schmelzmittel ein inniges Gemisch aus K3AlF6 und KAlF4 entsprechend einem AlF3/KF-Verhältnis zwischen ungefähr 60: 40 und ungefähr 50: 50, ausgedrückt als Gewichtsteile, wobei das Gemisch im wesentlichen von nicht-umgesetztem KF frei ist.

In Zusammensetzungen, die einem AlF₃-Gehalt unter ungefähr 60% entsprechen, bildet das Kaliumfluoaluminatgemisch im trockenen Zustand Komplexe, die im wesentlichen aus K₃AlF₆ und KAlF₄ bestehen. Bei höheren Werten des AlF₃-Gehalts innerhalb des angegebenen Bereiches bestehen ale Gemische aus KAlF₄ mit etwas nicht-umgesetztem AlF₃ (das in Wasser unlöslich ist), aber sie sind wieder im wesentlichen von nicht-umgesetztem KF frei. Geringe Mengen anderer Fluoride (z.B. LiF, NaF oder CaF₂) können in dem Schmelzmittel enthalten sein.

Da das Kaliumfluoaluminatschmelzmittel das Lötlegierungspulver nicht nachteilig angreift, wenn es in Wasser gemischt mit ihm vorliegt, besitzt das Bad aus pulverförmigem Schmelzmittel und Legierung eine nützliche Gebrauchsdauer von mehreren Tagen oder länger. Im Gegensatz dazu

-10-

würden die bekannten Chloridschmelzmittel in einem solchen Bad eine kurze Gebrauchsdauer besitzen, bedingt durch den Angriff der Lötlegierung durch die Chloride. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäße Aufschlämmung durch eine 10 gew.-%ige Zugabe von Schmelzmittel und Lötlegierungspulver in den gewünschten Verhältnissen regeneriert werden kann.

Die wäßrige Aufschlämmung aus Schmelzmittel und Lötlegierungspulvern kann verschiedene Zusatzstoffe enthalten. Beispielsweise können übliche oberflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel und/oder Dispersionsmittel verwendet werden. In der Praxis erhält man jedoch zufriedenstellende Ergebnisse ohne diese Zusatzstoffe.

Beispiel 1

100 Gewichtsteile Al-12% Si-Lötlegierungspulver mit einer Größe kleiner als 75 μ (- 200 Mesh Größe) und 25 Gewichtsteile Kaliumfluoaluminatpulver (ein Gemisch aus KAlF $_4$ und K $_3$ AlF $_6$)mit einer Größe kleiner als 75 μ (-200 Mesh)

werden mit 75 Gewichtsteilen entionisiertem Wasser vermischt und durch mechanisches Rühren in der entstehenden Aufschlämmung in Suspension gehalten. Kleine Proben von gesäubertem Aluminium, 2,5 cm x 2,5
cm, werden in die mechanisch gerührte Aufschlämmung eingetaucht und mit einer solchen Geschwindigkeit entnommen,
daß eine einheitliche Abscheidung aus Schmelzmittel und
Metallpulver auf der Oberfläche der Proben verbleibt. Nach
dem Trocknen wird der Überzug aus Schmelzmittel und Lötlegierungspulver von allen Oberflächen jeder Probe bis

auf eine Oberfläche entfernt. Beschichtungsgewichte im Bereich von 30 bis 180 g/m² werden auf diese Weise erhalten, indem man einfach die Konsistenz der Aufschlämmung durch Verdünnung mit Wasser ändert. Jede Probe wird anschließend mit einer nicht-beschichteten Probe in einem Röhrenofen mit einer Atmosphäre aus trockenem Stickstoff verlötet.

Beispiel 2

Eine Aufschlämmung wird hergestellt, die 4 g Kaliumfluoaluminatschmelzmittelpulver, 160 g Al-Si-Lötlegierungspulver und 108 ml entionisiertes Wasser enthält. Diese Aufschlämmung wird auf die Oberfläche von Aluminiumproben so aufgebracht, daß man ein Beschichtungsgewicht (nach dem Trocknen) von 135 g/m² erhält. Man erreicht ein sehr wirksames Verlöten mit den so beschichteten Proben, obgleich das Metall/Schmelzmittel-Verhältnis in diesem Fall 40: 1 beträgt.

Beispiel 3

Eine Aufschlämmung, die 10 Teile Al-10% Si-Lötlegierungspulver und 1 Teil Schmelzmittel (das eutektische Gemisch aus KAlF₄ und K₃AlF₆) enthält, wird mit ausreichend Wasser vermischt, so daß man nach der Eintauchung von Aluminium-legierungsplatten, die als AA3003 bezeichnet werden und die zur Herstellung von Ölkühlerwärmeaustauschern verwendet werden sollen, in die mit Luft gerührte Aufschlämmung trockene Überzugsgewichte im Bereich von 45 bis 135 g/m² erhält. Die Platten werden, während sie im Naßzustand sind,

-12-

gestapelt. Es werden nicht-beschichtete
Endplatten verwendet. Die Lötlegierung der Aufschlämmung
auf den äußeren Wärmeaustauschplatten ergibt das Füllstoffmetall zum Verlöten der Endplatten. Nach dem Zusammenbauen wird die Einheit bei 200°C 5 min getrocknet
und dann in einen mit trockenem Stickstoff gefüllten Ofen
gegeben. Die Einheit wird auf eine Temperatur von 590°C erhitzt
für eine Dauer von 12 min und dann läßt man sie auf 550°C
abkühlen, bevor sie aus dem Ofen entfernt. Nach dem
Abkühlen auf Zimmertemperatur werden die Teile unter Druck
geprüft, wozu man komprimierte Luft von 1,41 atü (20
psig) verwendet. Man stellt keine undichten Stellen bei
diesen Einheiten mit Feststoffbeschichtungsgewichten von
ungefähr 70 g/m² oder mehr fest.

Patentansprüche

- Verfahren zum Verbinden von Aluminiumkomponenten mit einer Aluminiumlötlegierung mit einem Schmelzpunkt unter dem der Aluminiumkomponenten, durch Erwärmen der zusammengesetzten Komponenten auf eine Temperatur über dem Schmelzpunkt der Lötlegierung und unter dem Schmelzpunkt der Komponenten in Anwesenheit eines Kaliumfluoaluminatschmelzmittels, das im wesentlichen frei von nichtumgesetztem KF ist, dadurch gekennzeichnet. daß das Schmelzmittel und die Lötlegierung auf die Oberfläche von mindestens einer der Komponenten als wäßrige Aufschlämmung aus feinverteiltem Schmelzmittel und Metallpulver aufgetragen werden, der Aufschlämmungsfilm getrocknet wird und die Komponenten durch Erwärmen in einer trockenen, sauerstofffreien Inertgasatmosphäre verlötet werden (gegebenenfalls nach dem Zusammensetzen), wobei die Anwendung der Schmelzmittel/Lötlegierungs-Aufschlämmung so kontrolliert wird, daß 40 bis 150 g/m² Feststoffe angewendet werden und das Schmelzmittel/Lötlegierungs -Verhältnis so ausgewählt wird, daß mindestens 5 g/m² Schmelzmittel abgeschieden werden.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Lötlegierungspulver zu Schmelzmittel in der Aufschlämmung im Bereich von 4 bis 40: 1 liegt.
- Werfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich net, daß das Lötlegierungs/Schmelzmittel-Gemisch durch Eintauchen einer Komponente in ein Bad aus der Aufschlämmung abgeschieden wird.

-14-

- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeich net, daß die zusammengesetzten Komponenten in das Bad der Aufschlämmung zur Abscheidung der Lötlegierung/Schmelzmittel-Mischung zwischen den zusammenpassenden Oberflächen der zusammengesetzten Komponenten eingetaucht werden.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Inertgas Stickstoff verwendet wird.

